

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

10/517830

(43) 国際公開日
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106018 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01J 20/20, C01B 31/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07967

(22) 国際出願日: 2002年8月5日 (05.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-177656 2002年6月18日 (18.06.2002) JP

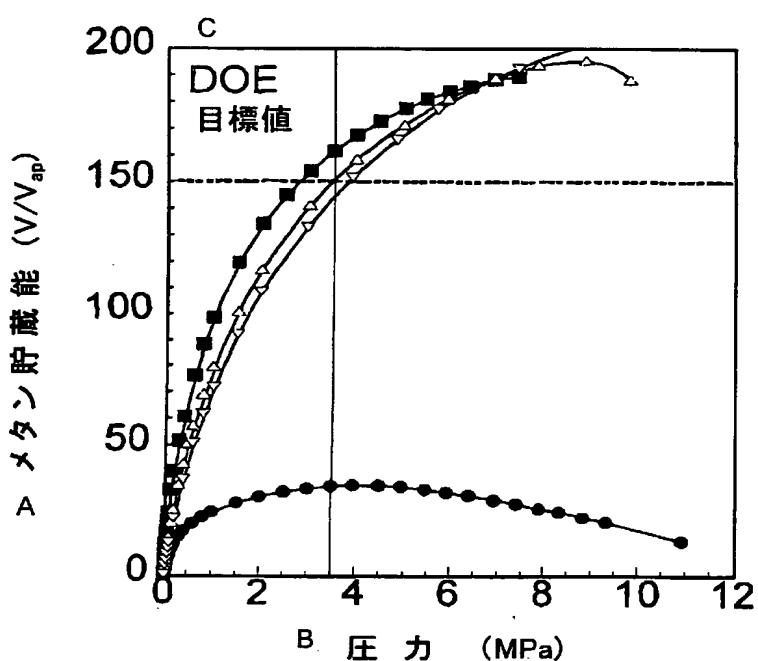
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 飯島 澄男 (IIJIMA,Sumio) [JP/JP]; 〒468-0011 愛知県名古屋市天白区平針1-1110-4 O2 Aichi (JP). 湯田坂 雅子 (YUDASAKA,Masako) [JP/JP]; 〒300-2635 茨城県つくば市東光台2-8-3 Ibaraki (JP). 村田 克之 (MURATA,Katsuyuki) [JP/JP]; 〒275-0014 千葉県習志野市鷺沼1-5-1 1-3 O3 Chiba (JP). 金子 克美 (KANEKO,Katsumi) [JP/JP]; 〒299-0117 千葉県市原市青葉台6-25-1 Chiba (JP). 糟屋 大介 (KASUYA,Daisuke) [JP/JP]; 〒277-0843 千葉県柏市明原1-7-2 5-9 O3 Chiba (JP).

[統葉有]

(54) Title: SELF-LOCKING CARBON ADSORBED BODY

(54) 発明の名称: セルフロッキングカーボン吸着体



A...METHANE STORAGE CAPACITY
B...PRESSURE
C...DOE TARGET VALUE

(57) Abstract: A self-locking carbon adsorbed body, comprising a carbon nano horn agglomerate having open holes provided in the wall part thereof, wherein, in an isothermal or isobaric adsorption, the passing of adsorbed substances through the open holes is limited in one direction from the outside to the inside of the carbon nano horn, whereby the adsorbed body can be used for the storage of methane gas, and can store various types of gases in high density in the state of near liquid at a room temperature.

(57) 要約: 壁部に開孔が設けられたカーボンナノホーン凝集体からなる吸着体であって、等温あるいは等圧吸着において、被吸着物質の開孔の通過が、カーボンナノホーンの外部から内部への一方向に限定されていることで、メタンガスの貯蔵等に有用で、各種の気体を室温で準液体状態として高密度で貯蔵することができる、新しいセルフロッキングカーボン吸着体とする。



(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA,Toshio); 〒150-0042
東京都 渋谷区 宇田川町 37-10 麻仁ビル 6 階
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

セルフロッキングカーボン吸着体

5 技術分野

この出願の発明は、セルフロッキングカーボン吸着体に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、メタンガスの貯蔵等に有用で、各種の気体を室温で準液体状態として高密度で貯蔵することができる、新しいセルフロッキン
10 グカーボン吸着体に関するものである。

背景技術

地球環境の保全、資源の効果的利用等の面から、石油にとって代わるクリーンエネルギーとして天然ガスが注目されて
15 いる。天然ガスの主成分であるメタンガスの密度は、303 K, 3.5 MPaで23 g/Lであるものの、沸点あるいは109 Kでは419 g/Lと極めて高くなる。このような特長から、液化天然ガスは、主成分であるメタン成分に精製した後に加圧冷却して液化し、冷凍液体メタン(RLM)と呼ば
20 れる高度に精製された液化天然ガスとして供給されている。

しかしながら、この液化天然ガスは、貯蔵および移送等の全過程で、-160 °C以下という超低温を維持しなければならないという欠点から、実際的な利用には困難を有している。そこで、室温でメタンを大量に貯蔵することができるメタ
25 ン貯蔵システムの開発が期待されている。

たとえば、米国エネルギー省(DOE)は、メタン吸着材として多孔質固体である活性炭を利用して、500 psig(約3.5 MPa)で、単位体積当たりメタンガス150倍(V

$\sqrt{V_s}$; V は被吸着ガスの体積、 V_s は吸着体の体積) という貯蔵率を目標として、室温でのメタンガス貯蔵装置の実現を試みている。

この活性炭によるメタンの貯蔵率は、D O E の 1 5 0 倍と
5 いう値に近づいてはいるものの、現在までには達成するには至っていない。その理由は、メタンガスは、室温において、たとえ超高压状態にしたとしても臨界超過状態をとるために液化しないからであると考えられている。

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてな
10 されたものであり、従来技術の問題点を解消し、メタンガスの貯蔵等に有用で、各種の気体を室温で準液体状態として高密度で貯蔵することができる、新しいセルフロッキングカーボン吸着体を提供することを課題としている。

15 発明の開示

そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

すなわち、まず第 1 には、この出願の発明は、壁部に開孔が設けられたカーボンナノホーン凝集体からなる吸着体であ
20 って、等温あるいは等圧吸着において、被吸着物質の開孔の通過が、カーボンナノホーンの外部から内部への一方向に限定されることを特徴とするセルフロッキングカーボン吸着体を提供する。

そしてこの出願の発明は、上記発明の方法について、第 2 には、被吸着物質が、常温で超臨界状態となる気体であるこ
25 とを特徴とするセルフロッキングカーボン吸着体を、第 3 には、被吸着物質がメタンガスであって、このメタンガスがカーボンナノホーンの内部に準液体状態で吸着可能とされてい

ることを特徴とするセルフロッキングカーボン吸着体を、第4には、メタンガスの吸着能 V/V_s (ここで、 V は被吸着ガスの体積を、 V_s は吸着体の体積を示す) が、303K、3.5 MPa で 150 以上であることを特徴とするセルフロッキングカーボン吸着体を提供する。

この出願の発明者らは、従来よりカーボンナノホーン凝集体を用いたより高性能な吸着材を実現するための研究を行なっており、カーボンナノホーン凝集体が吸着能力を有すること、カーボンナノホーン凝集体のホーン部に開孔を設けることで、吸着容量が増大することや分子ふるいが実現できることなどを既に見出している。そしてこの出願の発明は、更なる鋭意研究の結果、開孔を有するカーボンナノホーン凝集体が、メタンガスの貯蔵（吸蔵）に際して極めて特異な性質を示すことを全く初めて見出して実現するに至ったものである。

図面の簡単な説明

図1 (a) ~ (d) は、この出願の発明のセルフロッキングカーボン吸着体の構造を説明する SEM 像および模式図である。

図2は、この出願の発明のセルフロッキングカーボン吸着体におけるセルフロック機構を説明する模式図である。

図3は、SWNH、開孔 SWNH、ACF および AX21 のメタン吸着特性を例示した図である。

25 を例示した図である。

図4は、開孔 SWNH の内部気孔および間隙、ACF、AX21、バルク活性炭に吸着されたメタンの平均密度を例示した図である。

図5は、(a)～(d)は、開孔SWNH、ACFおよびAX21の気孔構造と、メタン分子と炭素壁との相互作用ポテンシャルを例示した図である。

図6は、開孔SWNHの水素吸着特性と、その理論値を例5示した図である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

10 この出願の発明が提供するセルフロッキングカーボン吸着体は、壁部に開孔が設けられたカーボンナノホーン凝集体からなる吸着体であって、等温あるいは等圧吸着において、被吸着物質の開孔の通過が、カーボンナノホーンの外部から内部への一方向に限定されていることを特徴としている。

15 この出願の発明において、カーボンナノホーン凝集体としては、カーボンナノチューブの先端が角（ホーン）状となつたカーボンナノホーンにが、その角状の先端を外側に突き出して多数が球状に凝集したカーボンナノホーン凝集体において、その管壁に開孔が設けられている各種のものを対象とすることができる。たとえば、直径80～100nm程度の球状に集合したダリヤ状カーボンナノホーン凝集体や、その表面に角状の突起が見られずに滑らかな表面を有するつぼみ状カーボンナノホーン凝集体のいずれを用いることもできる。

20 より高効率及び高性能な吸着体を実現するためには、カーボンナノホーン凝集体は、開孔が設けられたダリヤ状カーボンナノホーン凝集体であることが好ましい。また、単独のカーボンナノホーン凝集体から構成されていてもよいし、複数のカーボンナノホーン凝集体が分散した状態のものとして、あ

るいは凝集された状態のものとして構成されていてもよい。

そしてこの出願の発明において、カーボンナノホーンの壁部に設けられている開孔の数や大きさについては特に制限はなく、たとえば被吸着物質の大きさにあわせて任意のものとすること等が可能とされる。たとえば、被吸着物質がメタン(分子径 0.37 nm)の場合には、開孔の大きさは少なくとも 0.37 nm より大きいものであって、直径が分子 2 個～3 個分程度の 0.7～1.1 nm であることがより好ましい例として示される。また、このような開孔は、カーボンナノホーンの壁部にのみ比較的少数存在することが好ましいと考えられる。

このようなこの出願の発明のセルフロッキングカーボン吸着体は、カーボンナノホーンの壁部に開孔が設けられていることから、カーボンナノホーン凝集体を構成する個々のカーボンナノホーンの間隙、およびカーボンナノホーンの内部を吸着容積として有することになる。そして複数のカーボンナノホーン凝集体が凝集されて構成されている場合には、隣接するカーボンナノホーン凝集体の間に形成される空間をも吸着容量として有することができる。

より具体的に、図 1 を用いてセルフロッキングカーボン吸着体について説明する。たとえば、(a) に示したこの出願の発明のセルフロッキングカーボン吸着体は、平均的なダリア状カーボンナノホーン凝集体が集合したものであり、単独のダリア状カーボンナノホーン凝集体については、直径が 80～100 nm 程度の球状体である。そして (b) に示したように、この球状体を構成する 1 つのカーボンナノホーンは、管部の直径が 2～4 nm 程度で、長さが 50 nm 程度のものとして例示される。このダリア状カーボンナノホーン凝集

体において、隣接するカーボンナノホーンの管部の距離は、
(c) に示したように 0.4 nm 程度である。このようなセルフロッキングカーボン吸着体においては、壁部には開孔が設けられているため、隣接したカーボンナノホーンの隙間に
5 形成される気孔 (Interstitial pore) と、カーボンナノホーン内部の気孔 (Internal pore)、さらには、(d) に示したように、集合したダリア状カーボンナノホーン凝集体により形成される間隙 (Void) をも吸着容量とすることができます。

被吸着物質については特に制限はなく、窒素、メタン、水
10 素等の常温で超臨界状態となる各種の気体を考慮することができる。そしてこの出願の発明のセルフロッキングカーボン吸着体の特性をより有効に利用できる被吸着物質として、メタンを例示することができる。

このセルフロッキングカーボンナノ吸着体において特徴的なことは、上記のとおり、カーボンナノホーン凝集体を構成する個々のカーボンナノホーンの管部の間隔が 0.4 nm 程度と狭いことから、カーボンナノホーンの間隙に毛細管現象が働き、十分な量の被吸着物質が供給される場合には、被吸着物質は、個々のカーボンナノホーンの間隙および開孔を通ってナノホーンの内部に送られることになる。このとき、図 2 に例示したように、カーボンナノホーンの間隙には被吸着物質が充填されていることから、被吸着物質は開孔を通ってカーボンナノホーンの内部に入ることはできても、カーボンナノホーンの内部から外部に出ることはできなくなるのである。すなわち、たとえば等温あるいは等圧状態等の外力の作用しない状態での吸着においては、被吸着物質の開孔の通過はカーボンナノホーンの外部から内部への一方向に限定されることになるのである。

そして、たとえば被吸着物質がメタンガスである場合には、メタンガスは、最初はカーボンナノホーンの内部に低濃度で吸着される。ここで驚くべきことに、カーボンナノホーンの内部に十分な濃度のメタンガスが供給されると、メタンガスはカーボンナノホーン壁との相互作用によって、内部で自然に凝縮して準液体の状態となるのである。ここで、準液体状態とは、超臨界状態において低圧で液体密度を達成している状態である。そして低圧とは、気体の種類や温度によって変わってくるため具体的に示すことはできないが、いわゆる臨界圧力程度であって、たとえばメタンガスの場合には約4.7 MPaを例示することができる。このような準液体状態は、たとえばメタンガスの沸点付近の極低温で確認されているが、この出願の発明のセルフロッキングカーボン吸着体においては、室温付近という液体メタンにとっては極めて高温において実現され、極めて特異な現象として位置付けられる。

なお、この出願の発明において、準液体状態のメタンとは、たとえば、Dubinin らと Ozawa らが提案 (R. K. Agarwal, J. A. Schwarz, Carbon 26, 873 (1988)) する 303 K で 0.26 ~ 0.31 g/L の密度を有する高密度のメタンを意味している。より具体的に例示すると、この出願の発明のセルフロッキングカーボン吸着体は、たとえば、メタンガスの吸着能を V/V_s で示したとき、303 K, 3.5 MPa の条件でメタンガスの吸着能 150 以上を実現できることが確認されている。この値は DOE 目標値よりも約 10 % 高い値であり、高性能なメタンガス貯蔵装置の実現に結びつくことを示唆している。なお、上記式中、V は被吸着ガスの体積を、 V_s は吸着体の体積を示している。そしてさらに、確認され

てはいないものの、この出願の発明のセルフロッキングカーボン吸着体を用いて改良を重ねることで、液化メタン（密度 0.31 g/L）よりも濃厚な、大量のメタンの格納の可能性もが期待できるのである。

5 このようなこの出願の発明のセルフロッキングカーボン吸着体は、たとえば、各分野にて将来の利用が期待される燃料電池用の燃料ポンベ材料としての応用が期待される。

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

10

実施例

（実施例 1）

15 ダリア状のカーボンナノホーン（SWNH）と、この SWNH を酸化熱処理することで管壁あるいは先端部に開孔を設けたカーボンナノホーン（開孔 SWNH）、および活性炭ファイバー（ACF）および KOH 活性炭（AX21）について等温吸着特性を調べた。測定に先立って、SWNH および開孔 SWNH には 1 MPa、423 K の熱処理を施し、吸着しているガスおよび水分の除去を行なった。

20 SWNH、開孔 SWNH、ACF および AX21 のメタン吸着特性を、303 K、10 kPa～10 MPa の圧力範囲で、電子天秤を利用して測定した。また、これらの気孔構造を、77 K における N2 吸着等温線から、細孔の影響を控除する SPE 法 (subtracting pore effect method) を利用して見積もった。さらに、CH4 と SWNH の相間特性を、間隙気孔および内部気孔については the Steele-Bojan smooth-walled cylinder potential を利用して、そして従来の活性炭が有するスリット形の気孔については、この steele の 10

－ 4 － 3 式を使用して計算した。

図 3 に各材料のメタン貯蔵能を示した。図中の●は SWNH を、 ■は開孔 SWNH を、 △は ACF を、 および△は AX 21 を示している。図中のメタン貯蔵能を示す V/V_{ap} に

5 おいて、 V_{ap} は材料の体積から全細孔体積を差し引いた値、 V は細孔を含む固体の体積であり、 V は V_{ap} より必ず大きい値となる。

図 3 より、メタン貯蔵に関して、 SWNH 自体のメタン吸着能は低いものの、開孔 SWNH については、 DOE の目標

10 値である単位固体体積当たりメタンガス 150 倍 (V/V_s) という貯蔵率を、 4 MPa において達成できることが確認された。

ACF と AX 21 のメタン貯蔵能は、 7 ~ 8 MPa の高圧領域であっても 150 V/V_{ap} に満たないレベルであり、

15 また、たとえ圧力を上げても DOE 目標値を達成できないことが分かった。これは、 AX 21 がモノリス構造を形成するのに必要な大量の空隙とバインダーを含有していることや、

ACF が繊維状の材料であるので AX 21 よりさらに大量の空隙を含有していることによるものと考えられる。これに対

20 して、 SWNH はナノ次元の球状粒子であり、バインダーを必要とせずにモノリス構造を形成していることから、 SWNH を開孔した開孔 SWNH はメタンの吸着および充填に極めて有効であると考えられる。以上のことから、この実施例においては、開孔 SWNH のみに DOE 目標達成の可能性が示

25 された。

そこで、以下に、開孔 SWNH が DOE 目標を達成する程のメタン吸着能を示す理由について検討する。メタンは通常は室温で液化しないが、開孔 SWNH に吸着されたメタンに

ついては、その密度が液体メタンの密度に比較可能な程度にまで近づくことによるものと考えられる。図4に、開孔SWNH、ACF、AX21について、303Kで細孔中に吸着されたメタンの平均密度を示した。図中の◆は開孔SWNHの間隙気孔に、◆は開孔SWNHの内部気孔に、△はACFのスリット形気孔に、▽はAX21のスリット形気孔に、そしてーーはバルク活性炭に吸着されたメタンの平均密度について示している。ここで、メタンの平均密度 ρ_{ad} は、 $n/V_0 - \rho_{bulk}$ と定義した。この式中、nは吸着量、V₀は細孔体積、 ρ_{bulk} はガス相の密度である。

SWNHの間隙気孔および内部気孔の吸着メタン平均密度は、ACFおよびAX21よりも1.5~2倍大きい値である。しかし、この測定温度の303Kはメタンの臨界温度よりも高いので、303Kで圧縮してもメタンを液化することはできない。一方で、Dubininらと小沢らは、303Kにおいて、図3に帶状に示した0.26~0.31g/Lの領域の密度のメタンは準液体状態にあると提案している。すなわち、この開孔SWNHについての吸着メタン密度は、303Kでの準液体メタンの密度範囲にある。それゆえ、SWNHの内部気孔中に吸着されたメタンは、たとえ多層位置におけるSWNH壁との相関ポテンシャルが小さくて吸着されなくても(後述の図4を参照)、5MPa以上で準液体の状態をとるのである。これは、通常、メタンが臨界超過の状態をとり、高圧下でさえ液体状態に圧縮することができないことを考慮すると、極めて特異な現象であることがわかる。

この特異な現象は、メタン分子と炭素壁との相互作用ポテンシャルによって理解することができる。図5は、(a) (c)に気孔構造を、(b) (d)に炭素とメタンの相関ポテ

ンシャル特性を示した。 (a) (b) は A C F および A X 2 1 におけるスリット形の気孔について、 (c) (d) は S W N H (開孔 S W N H) におけるチューブ形の気孔について示している。また、 (b) と (d) の X 軸は、それぞれ気孔の 5 中心から炭素壁までの距離、および O 点から X 点まで間での距離を示し、 (b) における点線は A C F の、実線は A X 2 1 の、 (d) は S W N H についてのポテンシャル特性を示している。

(b) に示したとおり、 A C F および A X 2 1 におけるメ 10 タン分子と炭素壁との相関ポテンシャル深さは、それぞれ、 - 1 2 4 0 および - 1 2 5 0 K であった。一方、 S W N H (開孔 S W N H) の細孔は、部分的に三方晶系の秩序構造を組織するように配向している。そこで、これらのポテンシャル計算は、 S t e e l の 1 0 - 4 - 3 式によって行なった。こ 15 こで、 S W N H のチューブ直徑および近接するチューブ間距離は、 N 2 等温吸着の結果から求めた 2. 8 n m 、 0. 4 n m の値をそれぞれ用いた。その結果、 S W N H の間隙および 内部における炭素壁とメタン分子との相関ポテンシャル深さは、それぞれ - 2 4 0 0 K および - 1 4 5 0 K となった。

20 活性炭および A C F に対するメタンの吸着特性は、ともにスリット形の細孔を有するので、吸着量の規則性はそれぞれの平均ポテンシャル深さの規則性に相当し、メタン吸着量は G C M C シミュレーションおよび理論研究と一致する結果となつた。

25 しかしながら、開孔 S W N H へのメタン吸着については異なるものとなつた。 (d) に示したように、 S W N H の内部気孔の平均ポテンシャル深さ (A) は間隙 (B) (C) のに比べて浅いため、開孔 S W N H の内部気孔に吸着されたメタ

ン密度についても低くなることが推察された。しかしながら、図4の結果からは、開孔SWNHの内部気孔のメタン密度は、SWNHの間隙のメタン密度に匹敵し、AX21とACFの吸着メタン密度よりはるかに大きくなるはずである。この5のような不一致は、理論的な研究でよく支持されており、チューブ内部のメタンは孤立されているため、理論的な密度が実際の結果より低くなるのである。

以上のことから、開孔SWNH、すなわちセルフロッキングカーボン吸着体においては、図2に示したセルフロック機構により気孔内部に異常な高密度でメタンが濃縮されると考えることができる。間隙気孔に吸着されたメタン分子は、管部に設けられた開孔を通って内部気孔へと拡散していくが、この逆の拡散は、開孔の外に既に存在しているメタン分子によりブロックされて不可能となる。つまり、セルフロックにより、メタン分子は内部気孔へのみ一方向拡散することになるのである。

この現象は、カーボンナノホーンの管部で形成される狭い間隙、管部に設けられた開孔、および大きな容量を有するカーボンナノホーン凝集体の特有の構造により、はじめて引き20起こされるものである。

(実施例2)

ダリア状のカーボンナノホーンを酸化熱処理することで管壁あるいは先端部に開孔を設けたカーボンナノホーン（開孔SWNH）について、水素の吸着特性を調べた。吸着測定に25先立って、開孔SWNHに1 MPa以下423Kの熱処理を施し、吸着しているガス及び水分を除去した。

開孔SWNHの水素等温吸着特性を、77K、196K、303Kの異なる3つの温度で、10kPaから10MPa

の圧力範囲で電子天秤を用いて測定した。その結果を図 6 に示す。

また、同じ管直径の炭素チューブについて計算機を用いたシミュレーションを行い、水素の貯蔵量の理論予測を行った
5 結果も併せて示した。この理論予測は、平板状の炭素にはさまれたスリット型の細孔を持つ炭素材料では、実験の貯蔵量との整合性が確認されている。シミュレーションは、グラン
ドカノニカルモンテカルロ (G C M C) 法を用いた。G C M
C 法で用いる CH_4 と SWNH の相関特性は、the Steel-
10 Bojan smooth-walled cylinder potential を利用して計算し
た。

図 6 より、水素貯蔵量の実験値が G C M C 法によって予想される値よりも 77 K で約 20%、196 K で約 40% も大きいことが確認された。

15 もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

産業上の利用分野

20 以上詳しく説明した通り、この発明によって、メタンガスの貯蔵等に有用で、各種の気体を室温で準液体状態として高密度で貯蔵することができる、新しいセルフロッキングカーボン吸着体が提供される。

請求の範囲

1. 壁部に開孔が設けられたカーボンナノホーン凝集体からなる吸着体であって、等温あるいは等圧吸着において、被吸着物質の開孔の通過が、カーボンナノホーンの外部から内部への一方向に限定されることを特徴とするセルフロッキングカーボン吸着体。
5
2. 被吸着物質が、常温で超臨界状態となる気体であることを特徴とする請求項1記載のセルフロッキングカーボン吸着体。
10
3. 被吸着物質がメタンガスであって、このメタンガスがカーボンナノホーンの内部に準液体状態で吸着可能とされていることを特徴とする請求項1または2記載のセルフロッキングカーボン吸着体。
15
4. メタンガスの吸着能 V/V_s (ここで、 V は被吸着ガスの体積を、 V_s は吸着体の体積を示す) が、 303K、 3
20 . 5 MPa で 150 以上であることを特徴とする請求項3記載のセルフロッキングカーボン吸着体。

図 1

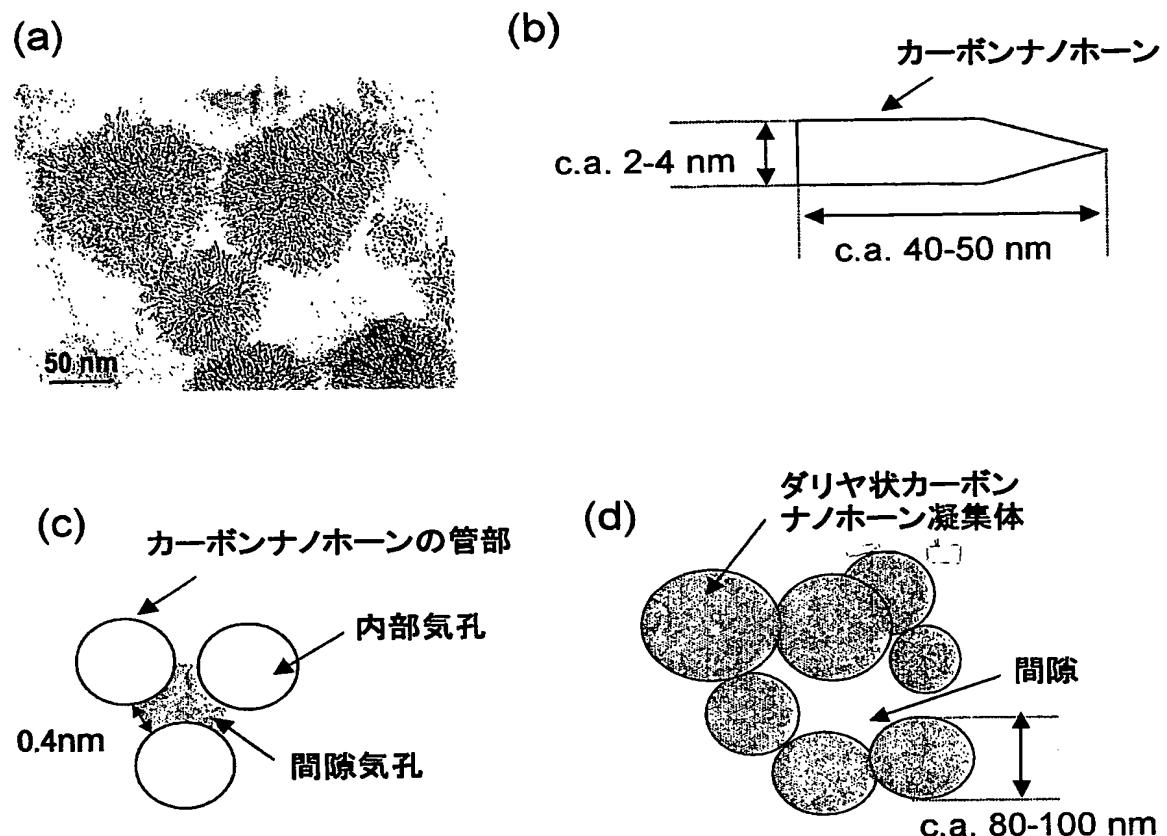


図 2

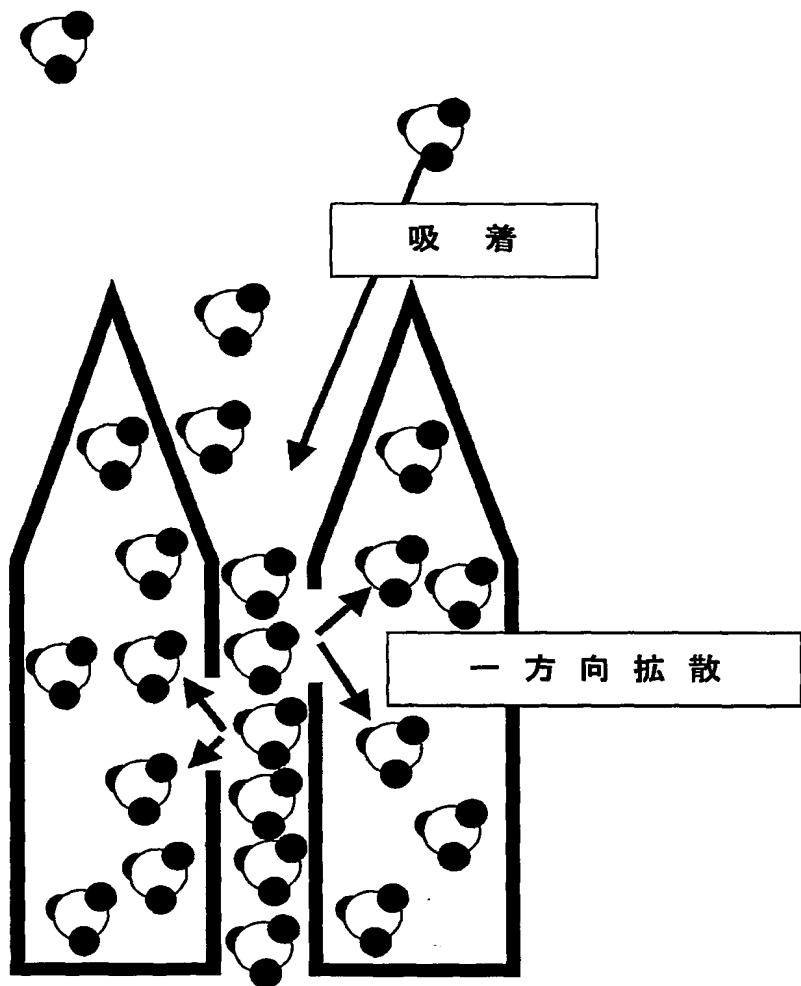


図 3

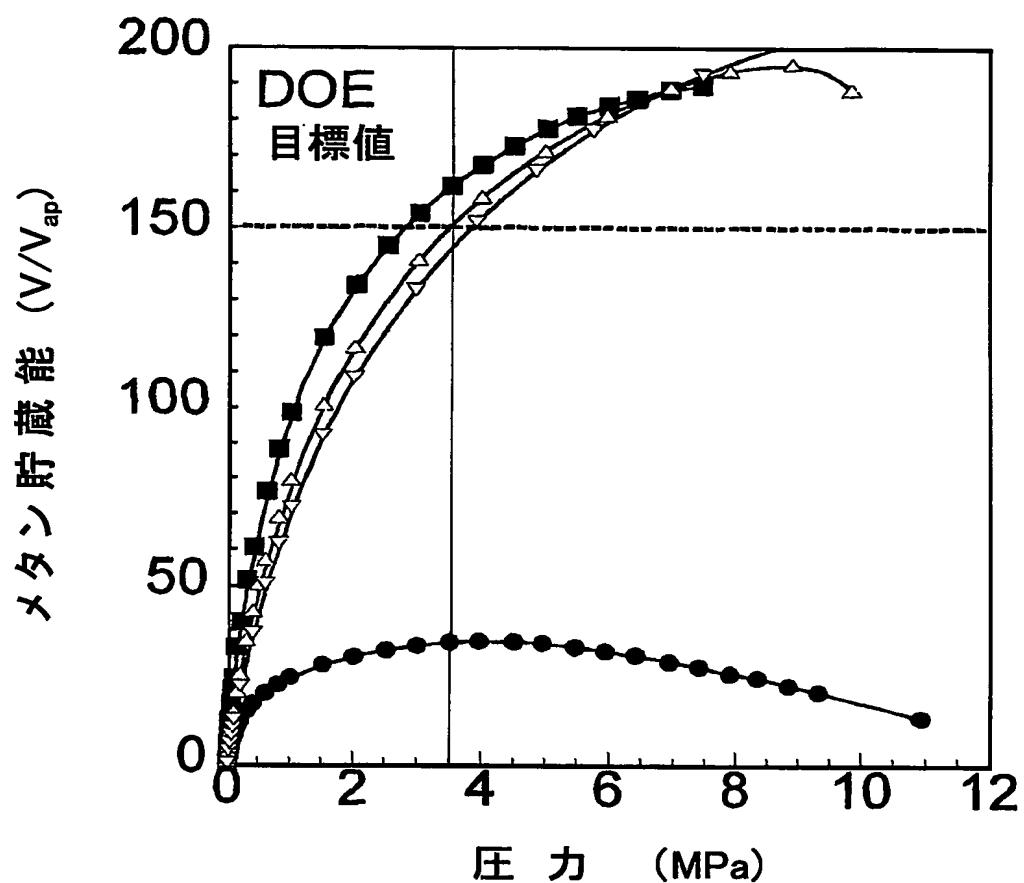


図 4

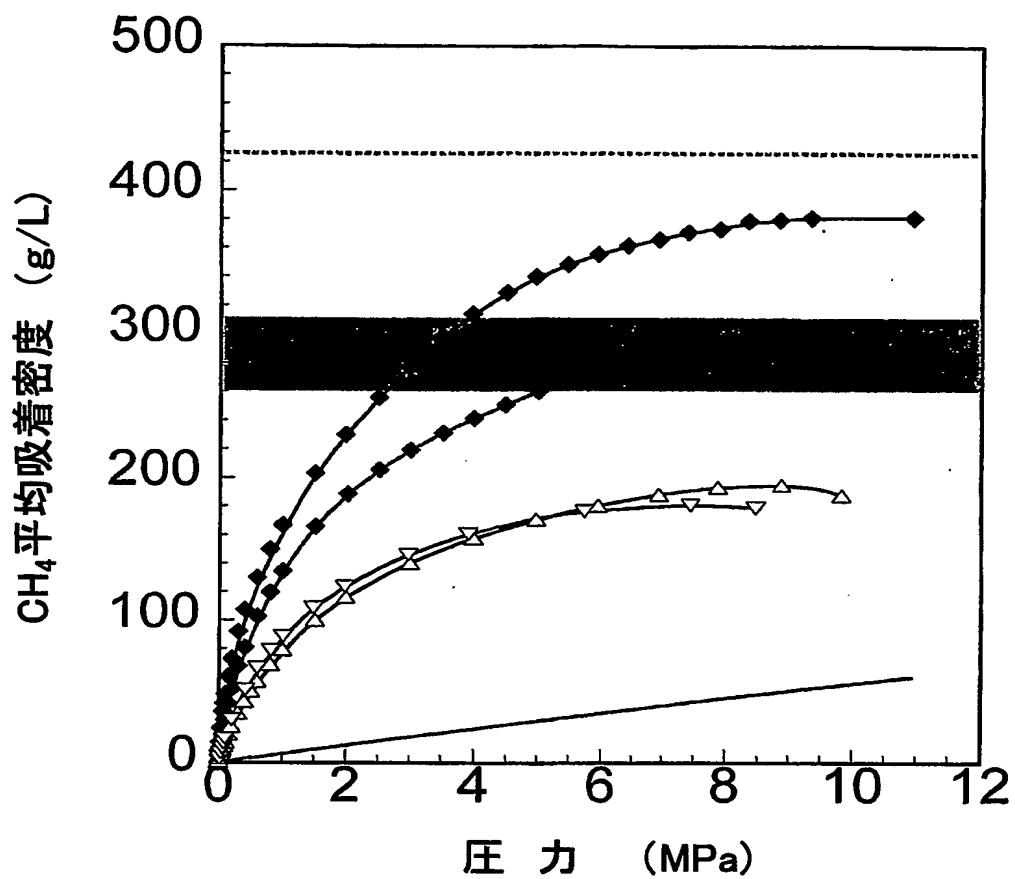


図 5

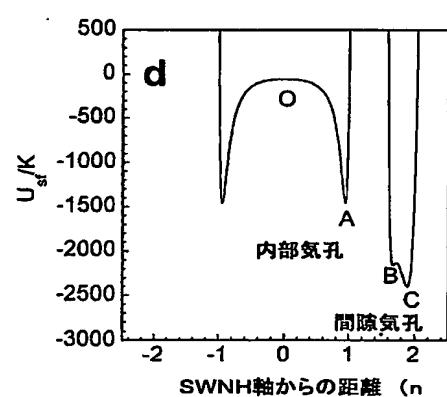
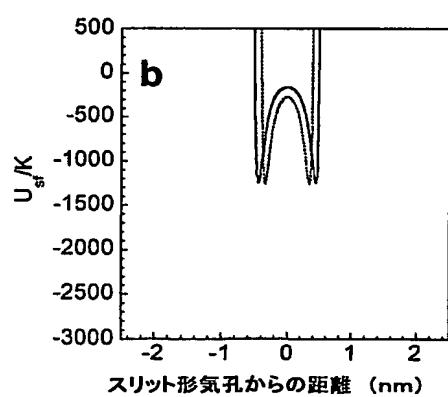
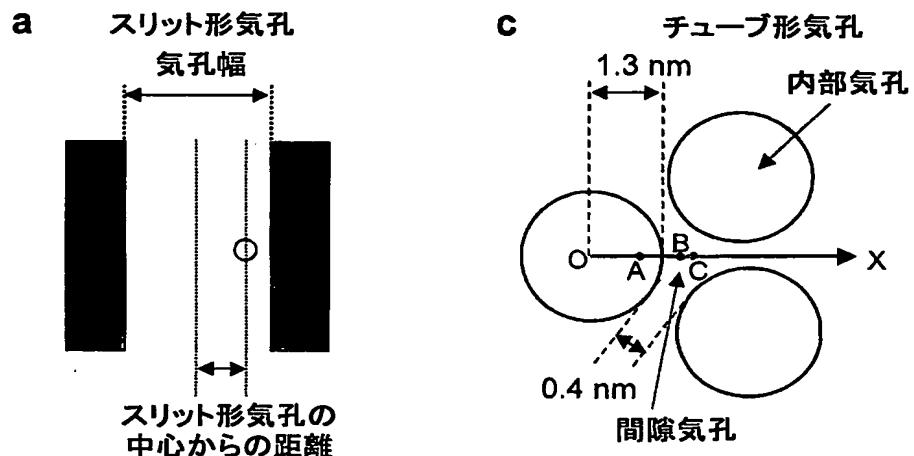
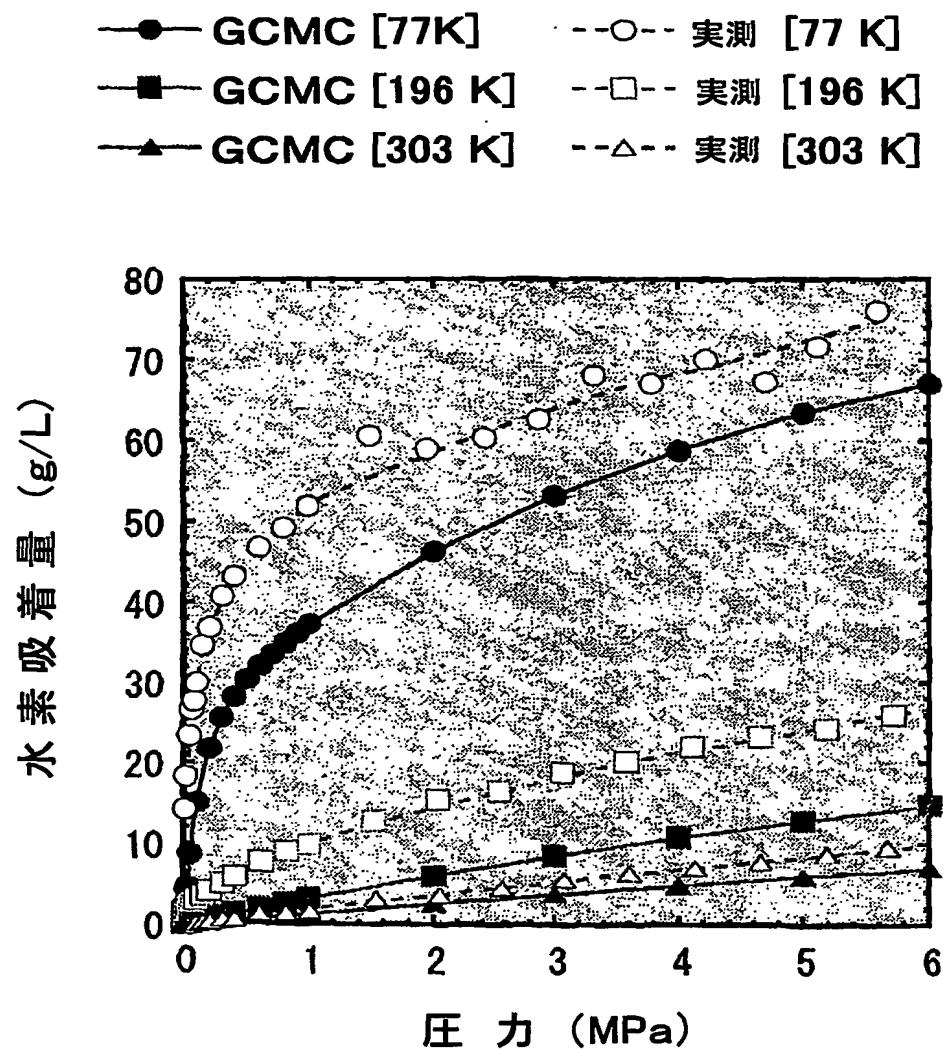


図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

10/517830

JP02/07967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B01J20/20, C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J20/20, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	K. MURATA et al., Molecular Potential Structures of Heat-Treated Single-Wall Carbon Nonohorn Assemblies, J.Phys.Chem.B, 2001, Vol.105, No.42, pages 10210 to 10216, especially pages 10213 to 10216	1-4
A	JP 2001-64004 A (Japan Science and Technology Corp. et al.), 13 March, 2001 (13.03.01), Claims; example 2; Fig. 5 (Family: none)	1-4
A	JP 2002-159851 A (Japan Science and Technology Corp. et al.), 04 June, 2002 (04.06.02), Claims (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2002 (01.10.02)Date of mailing of the international search report
15 October, 2002 (15.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

P JP02/07967

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	WO 02/060579 A1 (Japan Science and Technology Corp. et al.), 08 August, 2002 (08.08.02), Claims; examples & JP 2002-326032 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' B01J20/20, C01B31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' B01J20/20, C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国实用新案公報1922-1996

日本国公開実用新案公報1971-2002

日本国登録実用新案公報1994-2002

日本国实用新案登録公報1996-2001

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	K. Murata, et al., Molecular potential Structures of Heat-Treated Single-Wall Carbon Nanohorn Assemblies, J. Phys. Chem. B, 2001, Vol. 105, No. 42, pp. 10210-10216 especially pages 10213 to 10216	1-4
A	JP 2001-64004 A (科学技術振興事業団 外2名) 2001.03.13 、特許請求の範囲、実施例2、図5 (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01.10.02	国際調査報告の発送日 15.10.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中村 泰三 4Q 9040 電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-159851 A (科学技術振興事業団 外2名) 2002.06.04 、 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
EX	WO 02/060579 A1 (科学技術振興事業団 外2名) 2002.08.08 、 特 許請求の範囲、実施例 & JP 2002-326032 A	1-4